

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-099252

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.CI. H01L 21/8242 H01L 21/314
 H01L 21/822 H01L 27/04
 H01L 27/108

(21)Application number : 05-333827

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 27.12.1993

(72)Inventor : SESHYU BII DESUU
 CHII KONGU KUOOKU

(30)Priority

Priority number : 93 80672

Priority date : 22.06.1993

Priority country : US

(54) MANUFACTURE OF FERROELECTRIC FILM AND SEMICONDUCTOR
DEVICE USING MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method of ferroelectric lead zirconate titanate, which is used in a semiconductor device and has a low perovskite phase-transfer temperature, and the semiconductor device, which is manufactured by using the manufacturing method thereof and has the high-speed characteristic and the highly reliable memory switching characteristic.

CONSTITUTION: Before the step for forming a lead zirconate titanate film on a substrate, the step for forming a seed layer comprising lead titanate is included. The lead titanate seed layer lowers the phase transfer temperature of the perovskite of the lead zirconate titanate. Therefore, the lead zirconate titanate having the excellent ferroelectric characteristic is formed at the low annealing temperature.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-99252

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/8242				
21/314	A	7352-4M		
21/822				
		7210-4M	H 0 1 L 27/ 10	3 2 5 J
		8832-4M	27/ 04	C
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-333827

(22) 出願日 平成5年(1993)12月27日

(31) 優先権主張番号 08/080, 672

(32) 優先日 1993年6月22日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 セシュ ビー. デスー

アメリカ合衆国 バージニア 24060, プ
ラックスバーグ, マックリーン コート
3006

(72) 発明者 チー コング クオーク

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94536,
フレモント, サウスウイク テラス 2939

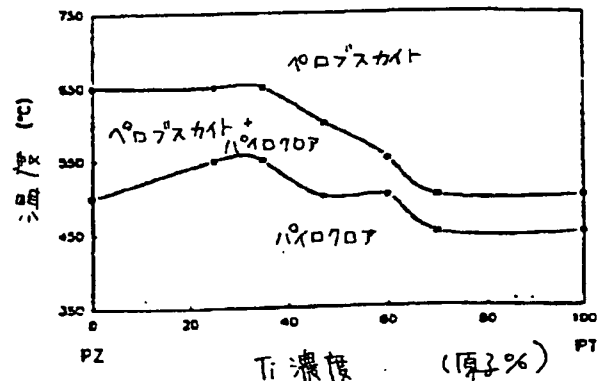
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

(54) 【発明の名称】 強誘電体膜の製造方法及びそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【目的】 半導体装置に用いられる低いペロブスカイト相転移温度を有する強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛の製造方法、および、その製造方法を用いて製造される高速かつ信頼性の高いメモリスイッチング特性を有する半導体装置を提供する。

【構成】 基板にチタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する工程の前に、チタン酸鉛からなるシード層を形成する工程を包含する。チタン酸鉛シード層は、チタン酸ジルコン酸鉛のペロブスカイト相転移温度を低下させるので、優れた強誘電体特性を有するチタン酸ジルコン酸鉛膜が低いアニール温度で形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に強誘電体ペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛膜を製造する方法であって、該基板上にシード層を形成するために該基板にチタン酸鉛膜を形成する工程と、

該シード層の上にチタンジルコン酸鉛膜を形成する工程と、を包含する、製造方法。

【請求項 2】 前記チタン酸ジルコン酸鉛が30から75モル%のジルコン酸鉛と、70から25モル%のチタン酸鉛とからなる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板を500から700℃のアニール温度でアニールする工程をさらに包含する、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記チタン酸ジルコン酸鉛が約53モル%のジルコン酸鉛および約47モル%のチタン酸鉛からなる、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が、600℃未満のアニール温度でアニールされる、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】 前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が、550℃未満のアニール温度でアニールされる、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する工程の前に、前記チタン酸鉛膜をアニールする工程をさらに包含する、請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 8】 前記チタン酸鉛膜が450℃から550℃のアニール温度でアニールされる、請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】 基板上にシード層を作製するために該基板にチタン酸鉛膜を形成する工程と、および該シード層の上にチタンジルコン酸鉛膜を形成する工程とを包含する製造方法により製造される、半導体装置。

【請求項 10】 前記チタン酸ジルコン酸鉛が30から75モル%のジルコン酸鉛、および70から25モル%のチタン酸鉛からなる、請求項 9 に記載の半導体装置。

【請求項 11】 前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が500℃から700℃のアニール温度でアニールされる、請求項 10 に記載の半導体装置。

【請求項 12】 前記チタン酸ジルコン酸鉛が約53モル%のジルコン酸鉛および約47モル%のチタン酸鉛からなる、請求項 11 に記載の半導体装置。

【請求項 13】 前記チタン酸鉛膜およびチタン酸ジルコン酸鉛を形成された基板が600℃未満のアニール温度でアニールされる、請求項 12 に記載の半導体装置。

【請求項 14】 前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が550℃未満のア

ニール温度でアニールされる、請求項 13 に記載の半導体装置。

【請求項 15】 前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する工程の前に、前記チタン酸鉛膜がアニールされる、請求項 11 に記載の半導体装置。

【請求項 16】 前記チタン酸鉛膜が450℃から550℃のアニール温度でアニールされる、請求項 15 に記載の半導体装置。

【請求項 17】 基板と、該基板に形成されたアニールされたチタン酸鉛膜と、該チタン酸鉛膜に形成されたアニールされたチタン酸ジルコン酸鉛膜とを有する、半導体装置。

【請求項 18】 前記チタン酸ジルコン酸鉛が30から75モル%のジルコン酸鉛、および70から25モル%のチタン酸鉛からなる、請求項 17 に記載の素子。

【請求項 19】 前記チタン酸ジルコン酸鉛が約53モル%のジルコン酸鉛および約47モル%のチタン酸鉛からなる、請求項 18 に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の製造方法に関する。特に、ダイナミックランダムアクセスメモリのような半導体装置に用いられる低温ペロブスカイト相転移温度を有する強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛の製造方法及び、そのような製造方法に従って製造される半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイナミックランダムアクセスメモリ（“DRAM”）や不揮発性ランダムアクセスメモリのような半導体装置は、ここ20年間で飛躍的に小型化、大容量化されてきた。メモリセルが大容量化され、小型化されるにつれ、記憶されたデータを表わす電荷を保持するに充分な電気容量を維持するためのセルの設計がますます複雑化してきた。

【0003】従来、二酸化シリコンがDRAMセルのコンデンサーにおける誘電体として用いられてきた。しかし、二酸化シリコンの誘電率は比較的low、約4である。最近、極めて小型で複雑なセルの電気容量を増大させるために他の誘電体材料を用いての実験が行われている。このような実験のいくつかはコンデンサーの誘電体としてPZTの固溶体のような強誘電体材料を用いることに焦点を合わせている。PZT強誘電体材料は、その緩和特性により、その誘電率が示す以上に容量の増大をもたらしている。そのような試みの一例は米国特許第5,109,357号、Eatonに記載されている。

【0004】PZTの相図によると（E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 8, 615 (1953)）、強誘電体相と反強誘電体相との境界はTiが約6モル%である。Ti含有量が6%を越えるPZT組成はすべて強誘電体領域にある。通常用いられるPZTの組成は約53モル%のZrおよび47モル%

3

のTi (53/47) を含有しており、モルホトロピック相境界 (morphotropic phase boundary) に位置している。予備的な研究においてMPB組成 (Zr/Ti比率が40/60から65/35の範囲である) に近い組成の強誘電体膜が高速かつ信頼性の高いメモリスイッチングに要求される極めて良好な強誘電体特性を有していることが示された。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】PZT膜を現在行われている半導体製造方法に適用することに対する障害の1つは、所望のペロブスカイト相を形成するために必要とされる成膜後の高温アニール工程である。このアニール工程が必要とされる理由は、形成されたままの膜のほとんどが非晶質であり、ペロブスカイト相形成前に中間的な非強誘電体パイロクロア相を形成するからである。PZT膜のペロブスカイト形成が開始される相転移温度 (T_{per}) およびペロブスカイト形成が完了する相転移温度 (T_{cper}) は、成膜組成および成膜に用いらた基板の種類に依存する。53/47比率のPZT膜に対するアニール温度は通常、650℃から750℃の範囲である。これらのアニール温度においては、PZT膜、コンタクト電極とその下の金属層との間における相互拡散が問題となる。さらに、高温アニール工程中に生じる熱応力が素子の長期信頼度に影響する。従って、低温ペロブスカイト相転移温度を必要とする新規な薄膜形成方法が必要とされている。

【0006】ペロブスカイト相転移は、核形成によって支配されることが定性的に報告されている (K. ChenおよびJ. Mackenzie, in Better Ceramics Through Chemistry IV, B. J. J. Zelinsky, C. J. Brinker, D. E. Clark, およびD. R. Ulrich編 (Master. Res. Soc. Symp. Process. 180, Pittsburgh, PA, 1990), p. 663)。核形成およびペロブスカイト相の成長が、走査型電子顕微鏡 ("SEM") (C. KwokおよびS. Desu, Ceramic Transactions: Ferroelectric Films, A. Bhalla編 (Am. Ceram. Soc. Westerville, OH, 1992), Vol. 25, p. 73) によって研究されてきた。その研究により53/47比率のPZTペロブスカイト相の核形成および成長の活性化エネルギーが、それぞれ、441kJ/モルおよび112kJ/モルであることが示された。また、独立になされた、光学的な方法によるPZTペロブスカイト相転移の動力学的研究によって、核形成の活性化エネルギーがペロブスカイト相の成長の活性化エネルギーよりはるかに高いことが示された (C. PengおよびS. Desu, in Ferroelectric Thin Films I, A. I. Kingon, E. R. Myers, およびB. Tuttle編 (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 243, Pittsburgh, PA, 1992), p. 335)。従って、パイロクロア相からペロブスカイト相への相転移は、明らかに核形成に支配される。核形成は相転移の律速段階であるので、多数の核形成サイトを基板上に生成すると、相転移速度は加速され得る。

【0007】シード工程によりゲル粒子の結晶化速度が高められること (M. KimagaiおよびG. Messing, J. Am.

4

Ceram. Soc. 67 (11), C230 (1984)) およびエビタキシャル膜の形成が促進されること (K. MillerおよびF. Lange, J. Mater. Res. 6, 2387 (1991)) が示された。しかし、シード工程を用いることによるPZTペロブスカイト相転移温度の低下を示す結果は公知ではないようである。

【0008】本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、半導体装置に用いられる低いペロブスカイト相転移温度を有する強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛の製造方法、および、その製造方法を用いて製造される高速かつ信頼性の高いメモリスイッチング特性を有する半導体装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による基板上に強誘電体ペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛膜を製造する方法は、該基板上にシード層を形成するために該基板上にチタン酸鉛膜を形成する工程と、該シード層の上にチタンジルコン酸鉛膜を形成する工程とを包含しそれによって、上記目的が達成される。ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛が30から75モル%のジルコン酸鉛と、70から25モル%のチタン酸鉛とからなる。また、ある実施例では、前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板を500から700℃のアニール温度でアニールする工程をさらに包含してもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛が約53モル%のジルコン酸鉛および約47モル%のチタン酸鉛からなるってもよい。他の実施例では、前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が、600℃未満のアニール温度でアニールされてもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が、550℃未満のアニール温度でアニールされてもよい。

【0010】さらに、ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する工程の前に、前記チタン酸鉛膜をアニールする工程をさらに包含してもよい。ある実施例では、前記チタン酸鉛膜が450℃から550℃のアニール温度でアニールされてもよい。本発明の半導体装置は、基板上にシード層を作製するために該基板上にチタン酸鉛膜を形成する工程と、および該シード層の上にチタンジルコン酸鉛膜を形成する工程とを包含する製造方法により製造されることによって、上記目的を達成する。ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛が30から75モル%のジルコン酸鉛、および70から25モル%のチタン酸鉛からなってもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が500℃から700℃のアニール温度でアニールされてもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛が約53モル%のジルコン酸鉛および約47モル%のチタン酸鉛からなってもよい。また、ある実施例で

5

は、前記チタン酸鉛膜およびチタン酸ジルコン酸鉛を形成された基板が600℃未満のアニール温度でアニールされてもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸鉛膜および前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成された前記基板が550℃未満のアニール温度でアニールされてもよい。

【0011】また、ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する工程の前に、前記チタン酸鉛膜がアニールされてもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸鉛膜が450℃から550℃のアニール温度でアニールされてもよい。

【0012】また、ある実施例では、基板と、該基板に形成されたアニールされたチタン酸鉛膜と、該チタン酸鉛膜に形成されたアニールされたチタン酸ジルコン酸鉛膜とを有してもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛が30から75モル%のジルコン酸鉛、および70から25モル%のチタン酸鉛からなってもよい。また、ある実施例では、前記チタン酸ジルコン酸鉛が約53モル%のジルコン酸鉛および約47モル%のチタン酸鉛からなってもよい。

【0013】

【作用】本発明は、PZT強誘電体の低温ペロブスカイト形成のためのシード工程、およびその製造方法に従って製造された半導体装置に関する。チタン酸鉛（“PT”）層をサファイア基板上に形成する。PZT薄膜をPT層上に形成すると、PT-PZT膜が得られる。PZT薄膜のシード層として機能すると共に、PZT薄膜のパイロクロア相からペロブスカイト相への相転移温度を100℃も低下させる。

【0014】上述の効果をもたらすPT層の作用は以下のように、考えられる。PTのペロブスカイト相の格子定数は、PZTのペロブスカイト相の格子定数と近い値を有している。その結果、PT層は、その上層に形成されるPZT薄膜の核成長にとって好適な核形成サイトを多数提供する。さらに、PZT膜の核形成過程の表面エネルギー、すなわち核形成の活性化エネルギーを低下するように作用する。

【0015】PZT系においては、パイロクロア相からペロブスカイト相への相転移は、核形成過程が律速段階であるので、PT層によって、核形成の活性化エネルギーが低下し、核形成が促進される。すなわち、核形成の温度が低下し、相転移温度が低下する。

【0016】本発明は低い相転移温度を有する強誘電体膜を形成するためのシード工程を含む、二つの工程からなる製造方法を提供する。この製造方法は、原則として、PZTと同様の多形相転移を行う他の材料系に適用し得る。

【0017】

【実施例】以下、実施例に付いて、本発明を説明する。

【0018】PZT薄膜は、当業者に公知の方法に従って氷酢酸およびn-プロパノール中に溶解させた酢酸鉛、

6

チタニウムイソプロポキシド、およびジルコニウムn-プロポキシドのゾルーゲル前駆体（.04M）から形成される。酢酸鉛を添加する前に適切な量のZrおよびTiアルコキシドがプロパノールおよび酢酸の存在中で予め混合される。10モル%の過剰なPbを、溶液を調製する際に用いた。これらの溶液を適切な量の水で加水分解して、さらにプロパノールおよび酢酸で希釈して成膜に用いる溶液を調製した。前駆体の調製の詳細はG. YiおよびM. Saye r, Ceram. Bull. 70 (7), 1173 (1991)に示唆された方法と同様である。Zr/Tiの化学量論比が異なる7つのゾルを調製した。調べたZr/Ti比率は0/100、30/70、40/60、53/47、65/35、75/25、および100/0%であった。これらの前駆体から形成した膜の組成のキャラクタリゼーションをエレクトロンマイクロプローブを用いて行った。ゾルーゲル法によって形成した全ての膜の組成は目的組成の1原子%内であった。

【0019】薄膜を単結晶サファイア基板上に溶液をスピンコーティングすることにより形成した。膜の厚さはスピン速度および前駆体の濃度によって制御した。スピンコーティング後、膜をホットプレート上に置き、150℃、5分間ベークして、有機溶媒を除却した。スピンコーティングおよびベーク工程を繰り返すことにより膜を厚くすることが出来る。最終のアニール工程は管状の炉の中で種々のアニール温度で、空気中で行った。

【0020】本発明の二つの工程からなる製造方法における最初の工程は、チタン酸鉛（PT）の極く薄い層（0.4M）をサファイア基板上に形成する工程である。スピンコーティングは、スピン速度9000rpmで30秒間行った。次に膜を150℃で5分間ベークして、空気中で500℃で15分間アニールした。最終的なPT膜の厚さは約45nmであった。この段階で、PT膜は既にペロブスカイト構造に相転移していた。さらに薄いシード膜、例えば2、3原子層の厚さの膜であっても、効果があると予測される。

【0021】第2段階には、所望の組成および所望の厚さを有するPZT膜をPTで被覆した基板上に形成することが含まれる。好適な実施態様においては、53/47比率のZr/Ti組成および厚さ300nmを前もって行った実験に基づいて選択した。その実験では、この組合せによるPZT膜が極めて良好な強誘電体特性を有することが示された。スピン速度を1500rpmとし、スピンコーティングおよびベークを2度繰り返すことによりPZT膜を得た。最終のアニール工程を500℃から750℃の範囲のアニール温度で管状の炉において行った。次にこれらの膜の特徴をX線回折、走査型電子顕微鏡、および光学顕微鏡により調べた。

【0022】ゾルーゲル法、有機金属分解（MOD）、およびスパッタリングのような薄膜形成技術のほとんどにおいて、形成されたままのPZT膜は一般に非晶質構造を有する。成膜後のアニール工程において、所望の強誘電体ペロブスカイト相を生成する必要がある。非晶質構造

7

はまず、高温のアニール温度でペロブスカイト相に相転移する。パイロクロア相は酸素欠乏はたる石型構造をしており、非強誘電体である。パイロクロアからペロブスカイトへの相転移の詳細は、Ceramic Transactions: Ferroelectric Films, C. KwokおよびS. Desu, (Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1992)、Vol. 25, p. 85に報告されているように、透過型電子顕微鏡により研究されてきた。パイロクロア相からペロブスカイト相への相転移はX線回折により観察し得る。53/47比率のPZT膜においては、ペロブスカイト相は、シャープではっきりした大きなピークを2θが31.3°、38°、55.5°に有する。パイロクロア相は極めてブロードな大きなピークを2θが29.5°、34.2°、および49.2°に有する。

【0023】図1は、15分間の一定したアニール時間で500℃から650℃の温度でアニールされた53/47比率のPZT膜のX線回折パターンを示している。500℃では、パイロクロア相のみが認められる。550℃では、ペロブスカイト相およびパイロクロア相の両方が存在している。よって、この場合、53/47比率のPZT膜においては $T_{c\text{P}\text{r}}$ は約525℃であり、 $T_{c\text{P}\text{r}}$ は600℃である。

【0024】同様の実験を純チタン酸鉛 (PT) から純ジルコン酸鉛 (PZ) に至るまでの組成の膜の上で行った。結果を図2にまとめて示す。図2は、アニール温度および組成の関数としてペロブスカイト相およびパイロクロア相の存在を示している。Zrリッチ相の $T_{c\text{P}\text{r}}$ および $T_{c\text{P}\text{r}}$ はTiリッチ相のそれよりもかなり高い。PT膜の $T_{c\text{P}\text{r}}$ は500℃であるが、それは、53/47比率のPZT膜のそれより100℃低い。

【0025】組成の関数として相転移温度が顕著に変化することに加えて、PZT膜のペロブスカイト相のマイクロ構造が図3に示すように組成 (Zr/Ti比率) の違いによってかなり異なってくる。PZT膜のペロブスカイト相の結晶粒度を、Ti濃度の関数としてプロットした。純PT膜から30/70比率のPZT膜においては、結晶粒度は極めて小さく (約0.3μm) そして結晶粒度の分布は極めて小さい。40/60から65/35比率のPZT膜においては、結晶粒度は徐々に大きくなり、結晶粒度の分布は、かなり大きくなっている。75/25比率のPZT膜からPZ膜においては、低Ti原子濃度でのPZT膜と比較すると、結晶粒度はさらに大きくなる。さらに、TiリッチなPZT膜においては (PT膜から30/70比率のPZT膜においては) 結晶粒度はアニール温度にほとんど依存しない。換言すれば、ペロブスカイト相の形成が $T_{c\text{P}\text{r}}$ 以上で行われると、新たなアニール工程による結晶粒度の増大はほとんど認められない。対照的に、ZrリッチなPZT膜における (65/35比率のPZT膜からPZ膜における) 結晶粒度は、アニール温度が上昇するにつれて急速に大きくなる。図4、5、6、7、8、および9は、異なる組成におけるPZT膜の結晶粒の構造を示している。図4は、550℃でアニールした30/70比率の組成、図5は、700℃でアニールした30/70比率の

8

組成、図6は、650℃でアニールした53/47比率の組成、図7は、700℃でアニールした53/47比率の組成、図8は、650℃でアニールした75/25比率の組成、そして図9は、700℃でアニールした75/25比率の組成である。Tiリッチ相の結晶粒度はZrリッチ相と比べてかなり小さい。結晶粒度の分布はTiリッチ相においての方が非常に均一なものとなっている。

【0026】これらのマイクロ構造の観察に基づくと、Tiリッチ相はZrリッチ相と比べて、より低い核形成障壁を有していなければならないと結論出来る。核形成障壁が低いほど、特定のアニール温度においてより多くの核が形成されることを意味する。Tiリッチ相の場合、全ての核形成可能なサイトが消費された時、 $T_{c\text{P}\text{r}}$ においてサイト飽和が生じ得る。結果的に、Tiリッチ相の結晶粒度が核間の間隔によってのみ決定される。このことにより観察された結晶粒度分布の僅かなずれが説明される。一方、Zrリッチ相の場合、 $T_{c\text{P}\text{r}}$ で形成された核の数が非常に少なくなり、核のほとんどが非常に大きな結晶粒に成長する。にもかかわらず、相転移は核形成に支配されるためにより高い相転移温度が要求される。核形成サイトがランダムに分布され、少数の核のみが存在するならば、結晶粒度が大きく変動する可能性が非常に高くなるが、このことはZrリッチサンプルにおいて観察されたことである。

【0027】本発明の二つの工程からなる製造方法においては、PTを最初に形成する層として示した。続いて、53/47比率のPZT膜をPT膜の上に形成し、450℃から600℃にかけて、25℃の間隔を置いて、15分間の一定のアニール時間でアニールした。以後これらの二層膜をPT-PZT膜と称する。

【0028】アニール温度と時間の関数としての $T_{c\text{P}\text{r}}$ の結果を図10および11のX線回折パターンにまとめて示す。図10は、一定の15分間のアニール時間では、PZ-PZT膜の $T_{c\text{P}\text{r}}$ が525℃であることを示している。アニール時間が1時間に増えると、図11の500℃におけるパターンに示されているように、 $T_{c\text{P}\text{r}}$ はさらに500℃に低下する。よって、53/47比率のPZT膜の相転移温度は、シード層が存在するために、100℃低下することになる。

【0029】PZT薄膜系においては、核形成が律速段階であることが既に示されており、従って、二つの工程からなる製造方法による $T_{c\text{P}\text{r}}$ の低下が、ペロブスカイト形成の核形成活性化エネルギーの低下と関連している可能性が極めて高い。核形成を妨害する二つのエネルギー障壁は、相転移中に生じるひずみエネルギーおよび表面エネルギーである。しかし、ひずみエネルギーはPTシード層の存在下でPZT膜が形成されるか否かによって変化するものではない。よって、二つの工程からなる製造方法の主要な効果は表面エネルギーを低下させることにより、このことが核形成の速度を増加させる。

【0030】表面エネルギーの低下はPZT/PT間およびPT/サファイア間の界面の格子整合によって説明し得る。PTおよび54/47比率のPZT相は共に正方晶系の“ペロブスカイト型”構造を有している。PTおよび53/47比率のPZT構造の格子パラメータ a および c は、それぞれ、0.3899 および 0.4036nm、そして 0.4153 および 0.4146nm である。サファイア基板は菱面体構造をしているが、通常、六面体単位胞で表される。格子パラメータ a および c は、0.4758 および 1.2991nm である (Powder Diffraction File, Inorganic Phase, JCPDS (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1986), #6-452, #33-784, および #10-173)。PZT/PT間の界面では、 a 方向での格子非整合は約 3.4% であり、 c 方向における格子非整合は 0.2% 未満である。PZT/サファイア間の界面では、共通の整合面はない。格子非整合が小さければ、界面はコヒーレントまたは半コヒーレントである。非コヒーレント界面と比較して、コヒーレントまたは半コヒーレント界面の表面エネルギーは極めて低い。形成される膜の構造と同様の結晶構造を有し、かつ格子非整合が小さいシード層が、好適な核形成サイトを提供し、形成された膜の核形成速度を増加させ得ることは考えられることである。

【0031】図12、13および14は、650℃の同温度でアニールされた後の膜の結晶粒度を比較するためのものである。図12はシード膜を有さないPbTiO₃ (PT) 膜を、図13はシード膜を有する53/47比率のPZT膜を、図14は、シード層を有さない53/47比率のPZT膜をそれぞれ示す。シード層を有さない53/47比率のPZT膜の結晶粒度 (図14) は約 3.0 μ m であり、シード層を有する膜の結晶粒度より一桁大きい。事実、PT-PZT膜の結晶粒度 (図13) は、PTシード膜の結晶粒度 (図12) にかなり近い。この観察は、シード層がペロブスカイト相形成のための多くの核形成サイトを提供していることを示唆している。相転移速度は核形成に支配されるため、PT-PZT膜の結晶粒度は、結晶粒が互いに衝突 (インピンジ) する前にペロブスカイト相が成長し得る距離によってのみ制限を受ける。オストワルド成長による結晶粒のさらなる成長は、熟グルーピング (grooving) 効果により、とりわけ、2次元薄膜の形態においては、極めて遅い過程である (S. Desu, C. Peng, L. Kammerdiner, および P. Schuele, in *Ferroelectric Thin Films*, E. R. Myers および A. I. Kingon 編 (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 200, Pittsburgh, PA, 1990), p. 319)。

【0032】上記のように、相転移過程を詳細に検討した結果、以下のことが分かった。チタン酸ジルコン酸鉛は、30から75モル%のジルコン酸鉛と、70から25モル%のチタン酸鉛とからなることが好ましい。さらに、チタン酸ジルコン酸鉛が約53モル%のジルコン酸鉛および約47モル%のチタン酸鉛からなることが好ましい。

【0033】また、チタン酸鉛膜およびチタン酸ジルコ

ン酸鉛膜のアニール温度は、500から700℃の範囲にあることが好ましい。このアニール温度は、500から600℃の範囲であってもよい。さらに、このアニール温度は、500から550℃の範囲であってもよい。

【0034】また、チタン酸ジルコン酸鉛膜を形成する工程の前に、シード層であるチタン酸鉛膜をアニールしてもよい。このアニール温度は、450℃から550℃の範囲にあることが好ましい。

【0035】

10 【発明の効果】本発明の二つの工程からなる製造方法に従えば、PT層が基板上に形成される。次に、PZT薄膜がPT層上に形成される、PT-PZT膜が得られる。PT膜はPZT膜のシード層として機能し、PZT膜のパイロクロア相からペロブスカイト相への相転移温度を従来の製造方法によって製造されたPZT膜の相転移温度よりも100℃も低下させる。

20 【0036】このことにより、PZT膜のアニール工程における、PZT膜、コンタクト電極とその下の金属層との間における相互拡散を抑制することができる。すなわち、高速かつ信頼性の高いメモリスイッチングに要求される極めて良好な強誘電体特性を有する強誘電体PZT膜を、半導体装置に適用することを可能にする。さらに、アニール工程中に生じる熱応力を低減することができるので、半導体装置の長期信頼を向上することができる。

30 【0037】本発明は半導体装置の製造方法に関する。特に、ダイナミックランダムアクセスメモリのような半導体装置に用いられる低温ペロブスカイト相転移温度を有する強誘電体チタン酸ジルコン酸鉛の製造方法及び、そのような製造方法に従って製造される半導体装置を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】温度を様々に変えてアニールしたシードされていない53/47比率のPZT膜のX線回折パターンである。

【図2】ペロブスカイト相、ペロブスカイトとパイロクロア相、およびパイロクロア相の温度とTi濃度率との関係を示すグラフである。

【図3】結晶粒度とTi濃度との関係を示すグラフである。

40 【図4】本発明におけるペロブスカイト相の顕微鏡写真である。

【図5】本発明におけるペロブスカイト相の顕微鏡写真である。

【図6】本発明におけるペロブスカイト相の顕微鏡写真である。

【図7】本発明におけるペロブスカイト相の顕微鏡写真である。

【図8】本発明におけるペロブスカイト相の顕微鏡写真である。

50 【図9】本発明におけるペロブスカイト相の顕微鏡写真である。

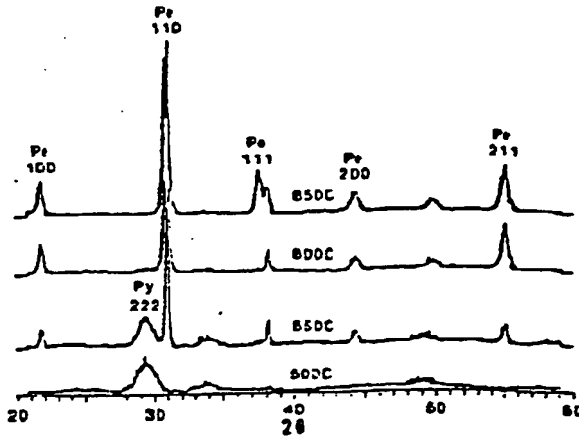
11

【図10】. 温度を様々に変えて15分間アニールしたシードされた53/47比率のPZT膜のX線回折パターンである。

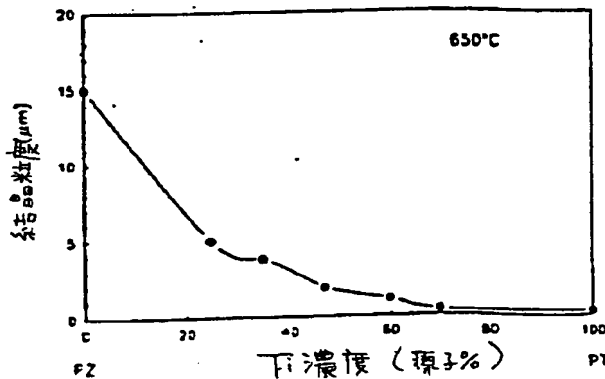
【図11】 時間を様々に変えて500℃でアニールしたシードされた53/47比率のPZT膜のX線回折パターンである。

【図12】 650℃でアニールしたシードされていないPbT

【図1】



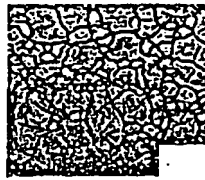
【図3】



【図6】



【図7】



【図8】



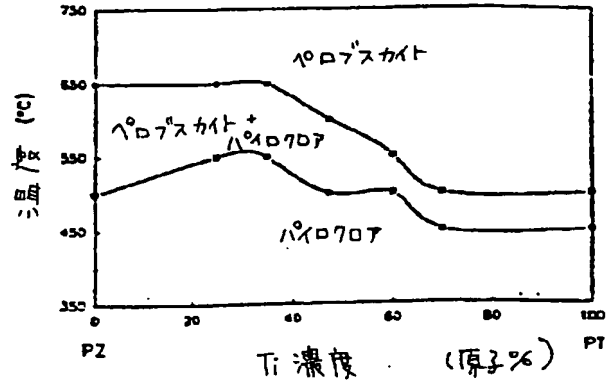
12

i03膜の顕微鏡写真である。

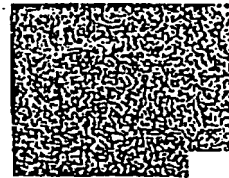
【図13】 650℃でアニールしたシードされた53/47比率のPZT膜の顕微鏡写真である。

【図14】 650℃でアニールしたシードされていない53/47比率のPZT膜の顕微鏡写真である。

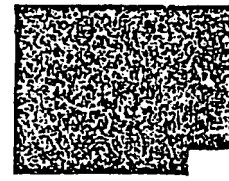
【図2】



【図4】



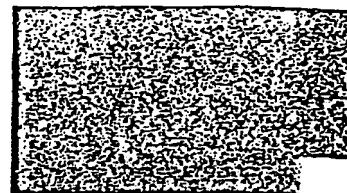
【図5】



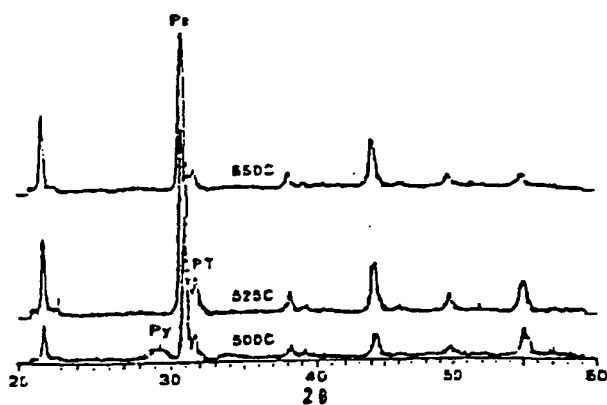
【図9】



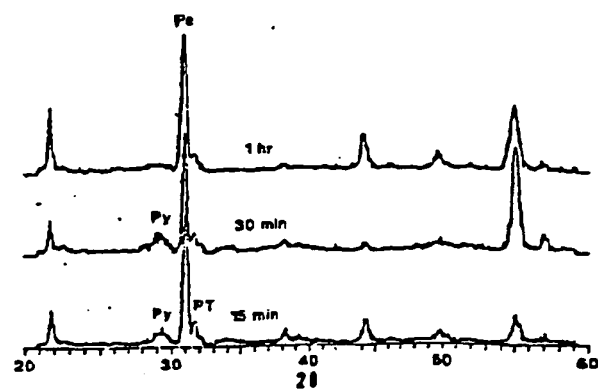
【図12】



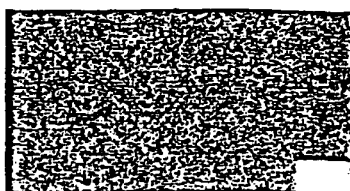
【図10】



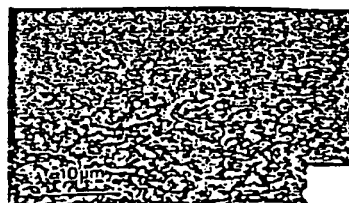
【図11】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 L 27/04
27/108

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所